

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-120428

(43)Date of publication of application : 22.05.1991

(51)Int.Cl. G01J 3/42

(21)Application number : 01-257689 (71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI INSTR ENG CO
LTD

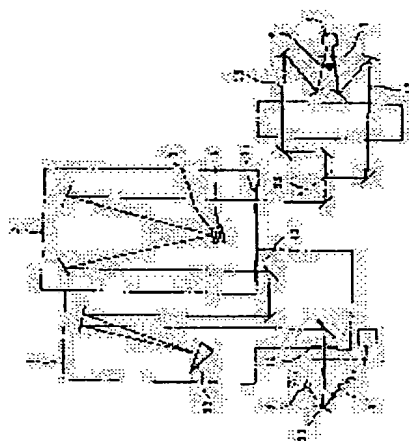
(22)Date of filing : 04.10.1989 (72)Inventor : MINAGAWA SADA O
ENOMOTO MASARU
KOJIMA MASAYA

(54) SPECTROPHOTOMETER

(57)Abstract:

PURPOSE: To correct a difference in measured value, etc., due to a difference in spectral sensitivity between two kinds of detectors by providing a computing function which makes corrections so that wavelength point data in overlapping wavelength ranges have the same value.

CONSTITUTION: White light from a light source 8 or 9 is converged on a slit 11 and dispersed by the dispersing element 12 of a spectroscope 1 to become homogeneous light through a slit 13 and the light irradiates the diffraction grating 3 or 4 of the spectroscope 2. The irradiating homogeneous light is dispersed by a diffraction grating 3 or 4, extracted through a slit 14, and branched by a rotary mirror 15 into pieces of luminous flux 16 and 17, which are made incident on a detector 5 or 6 through the switching of a switching mirror 7. The incident homogeneous light is converted photoelectrically and inputted to a computer, which performs data processing to obtain the wavelength-to-light intensity characteristic curve. Then a means which reads and stores the error previously with unprocessed data so that measured values of the same wavelength which overlap between different detectors have the same value and an arithmetic means which corrects the error when an actual sample is measured are provided to enable proper corrections.



LEGAL STATUS

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑭ 公開特許公報(A) 平3-120428

① Int. Cl.³
G 01 J 3/42識別記号 庁内整理番号
Z 8707-2G

④ 公開 平成3年(1991)5月22日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑤ 発明の名称 分光光度計

⑥ 特 願 平1-257689

⑦ 出 願 平1(1989)10月4日

⑧ 発 明 者 皆 川 定 雄 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

⑨ 発 明 者 榎 本 勝 茨城県勝田市市毛882番地 日立計測エンジニアリング株式会社内

⑩ 発 明 者 小 島 正 也 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

⑪ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑫ 出 願 人 日立計測エンジニアリング株式会社 茨城県勝田市市毛882番地

⑬ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

分光光度計

2. 特許請求の範囲

1. 試料のスペクトル特性曲線及び固定波長での吸光度または透過率(反射率)測定に供するために、波長感度特性の異なる二種以上の検知器を切換えて使用する分光光度計において、上記異なる検知器相互間に重畳する同一波長における測定値が同一値になるように、生データによってその誤差を前もって読みとり記憶する手段と実際の試料の測定の際、上記誤差分を演算によって補正し、分光感度特性の異なる検知器相互間の重畳する波長領域に関して同一値を得るための演算手段を設けたことを特徴とする分光光度計。

2. 請求項1において、前記検知器に代えて分散度の異なつた二種以上の分散子を使用したことを特徴とする分光光度計。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は分光感度特性の異なる検知器、分散子または、その両者の組合せを有する分光光度計に関し、特にその重畳する波長領域の波長点データが同一値となるように補正する演算機能に関する。(従来の技術)

分光器内の分散子によつて分散された単色光は、分岐鏡によつて、それぞれ標準側光路(空気:被測定物質が設定されていない状態)、試料側光路(空気:被測定試料が設定されていない状態)に分岐される。分岐されたそれぞれの単色光は、それぞれの光路を通過し、検知器に入射し、光電変換され、標準側光路を通過した光量に対する電気信号R、試料側光路を通過した光量に対する電気信号Sとして取り出され、それぞれの電気信号の比(S/R)が測定結果となるが、このS/Rの比が常に一定になるような補正量を演算し、この量をコンピュータに記憶し、実際の試料測定の際に、その記憶した補正量を吐き出し補正をする。これが従来のベースライン補正法である。所謂、

従来のベースライン補正法は、標準値エネルギーと試料値エネルギーの差を空対空で測定し、その差を直接、実際の試料測定の差として補正してしまう方法である。

特に2種の検知器の重畳する波長領域は、分光感度特性も充分でなく、微弱信号となる領域であり、顕著に両者の検知器間でその測定値に不再現な差の出やすいところである。

なおこの種の装置として関連するものは、例えば、実公昭62-39299号、及び特許第968560号等がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の算術演算機能としては、前述した従来のベースライン補正法がある。これは標準値光路を通過するエネルギーRに対して、試料値光路を通過するエネルギーSの比(S/R)が一定になるようにRとSの差を検出し、この量を実試料測定の際に補正するだけである。次のような点に固し配慮が不足している。

1. 重畳する波長領域で2種の検知器の感度特性

によつて補正量を決定し、異種検知器の重畳する波長領域での測定後のデータの差を補正するようにしたものである。

〔作用〕

本発明は、実試料を測定した結果に基づき、補正演算を行うため、确实に2種の検知器の分光感度の異なることによつて発生する測定値、または分散子の分散値の違いによる差異、そして試料の形状、形態によつて発生する測定値の差異を補正することができる。

〔実施例〕

第1図は本発明を実施した分光光度計の光学系概図である。この内分光器は、2つの分光器1と2をシリーズに結合した、いわゆるダブルモノクロメータである。分光器1の分散子として石英製の30°頂角プリズムを、分光器2の分散子として2枚の回折格子3、4を用いている。検知器部は、近紫外域のPbS5と紫外・可視域用の光電子増倍管6、そしてこの両者の検知器のいずれかも切換えて使うための四重鏡7から構成されてい

が非常に低く、一方分光エネルギーが微弱方向に急峻に変化することを配慮された補正法でないこと。

2. 補正量を決定する場合の空対空の測定をしている場合と、実際に試料を測定する場合は試料の形状、形態からくる、試料通過後の光の検知器の受光面に入射する状況がそれぞれ異なることを配慮した補正法でないこと。

以上1、2いずれの場合も標準値光路、試料値光路を空気にして測定した場合を基準としているため実試料測定の際の結果とその補正すべき量に差異が生じてしまうという問題があった。

本発明の目的は、上記1、2の場合を配慮した演算手法を確立し、最終的に検知器の異なり、かつ、重畳する波長領域で相互間の測定データが同一値となるようにしたものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、補正量を空対空の測定結果で決定する他に、実際に多種類の試料を測定し、これに共通な実験式を確立し、これ

る。

以下これらの一連の動作を述べる。まず、光源8または9からの白色光は、集光ミラー10によつて、第1スリット11に集光される。このようにして入射した光は、分光器1の分散子12によつて分散され、分光器1に対しては出口、分光器2に対して入口となる入射スリット13によつて単色光となり、分光器2の回折格子3または4に、屈折される。このようにして屈折された単色光は、回折格子3または4によつて分散され、射出スリット14より更に純度の高い単色光として取り出され、四重鏡15によつて2つの光束16と17に分岐され、その各々は検知器5または6に切換鏡7の切換によつて入射する。この入射した単色光は、光電変換され増倍管及びA/D変換を経て、コンピュータ内に取り込まれ、データ処理され波長対光強度の特性曲線、すなわちスペクトル曲線として得られる。

2枚の回折格子3、4及び検知器5、6は、分光光度計に要求される測定可能な波長範囲を拡大

する目的のために用いられているものであり、例えば、回折格子3及び検知器6では、前者分光エネルギー、後者分光感度が187~900nmまでしかなく、それ以上の長波長領域を確保するためには、回折格子4及び検知器5をその有効波長範囲内で切換えて使用する必要がある。これら異種の異つた回折格子及び検知器を切換えて使うために、第2図に示したように、測定されたスペクトル曲線に大きな段差が発生する。本発明はこのような大きな段差を自動的に補正しようとするものである。

以下、本発明の一実施例を第2図、第3図によって説明する。

第2図実線18は実際に測定されたスペクトル曲線である。ちょうど近赤外域と紫外・可視域との切換波長点 λ_c で第1図検知器が5から6に切換えられ、同時に第1図分散子である回折格子が3から4に切換えられる。この点では分光感度特性の異なる検知器、分散能の異なる分散子の切換が行なわれるため、第2図実線18で示すように、

(実験値で決定)をつけて2次式を成立させる。

$$d'(\lambda) = d(\lambda) + (f_1(\lambda) - f_0(\lambda)) \cdot \left(1 - \frac{\lambda - \lambda_c}{\lambda_s - \lambda_c}\right)^2$$

更にこの式を展開して

$$d'(\lambda) = d(\lambda) + (d_v(\lambda_c) - d_s(\lambda_c)) \cdot \left(1 - \frac{\lambda - \lambda_c}{\lambda_s - \lambda_c}\right)^2 \quad \text{---(4)}$$

となる。この(4)式を念のため考察してみると、もし、波長 λ_c での差異がない、すなわち $d_v(\lambda_c) - d_s(\lambda_c) = 0$ ならば(4)式の右辺は $d(\lambda)$ だけが残る。これは、元のスペクトル曲線そのものである。万 λ_c での差異がある場合は、その差異に結果的に(4)式より判るように5次の重みがかかれスペクトル曲線を多次元補正されることが判る。

しかし(4)式の近似式では第2図に示す類似実線22のように若干凸傾向の曲線となつてしまい、補正の行き過ぎである。そこで更に次のような近似式によつて、理想的な第3図の実線に示す補正後のスペクトル曲線23を得る。

相互に重畳する波長 λ_c での測定値が近赤外域では $d_s(\lambda_c)$ 、紫外可視域では $d_v(\lambda_c)$ のように喰い違つてしまうのである。

本発明では、この切換波長点 λ_c における、測光値の各々の差、すなわち $d_s(\lambda_c) - d_v(\lambda_c) = 0$ になるように測定値を補正するものである。

以下に、その演算実施例を示す。

まず波長 λ_s の測光値 $d_s(\lambda_s)$ と波長 λ_c の測光値 $d_v(\lambda_c)$ を結ぶ直線19の式 $f_0(\lambda)$ を考え

$$f_0(\lambda) = (d_s(\lambda_s) - d_v(\lambda_c)) / (\lambda_s - \lambda_c) \cdot (\lambda - \lambda_c) + d_v(\lambda_c) \quad \text{---(1)}$$

次に λ_s と λ_c の $d_v(\lambda_c)$ とを結ぶ直線の式 $f_1(\lambda)$ 20は、

$$f_1(\lambda) = (d_s(\lambda_s) - d_v(\lambda_c)) / (\lambda_s - \lambda_c) \cdot (\lambda - \lambda_c) + d_v(\lambda_c) \quad \text{---(2)}$$

更に $\Delta\lambda$ 間の延長線の直線の式 $f_2(\lambda)$ 21は、

$$f_2(\lambda) = (d_v(\lambda_c) - d_v(\lambda_c - \Delta\lambda)) / \Delta\lambda \cdot (\lambda - \lambda_c) + d_v(\lambda_c) \quad \text{---(3)}$$

ここで任意波長点 λ での補正値に4次の重み

$$d''(\lambda) = d'(\lambda) + (f_2(\lambda) - d'(\lambda)) \cdot \left(1 - \frac{\lambda - \lambda_c}{\lambda_s - \lambda_c}\right)^4 \quad \text{---(5)}$$

(5)式は(4)式で補正後のスペクトル曲線を更に紫外可視域の $\Delta\lambda$ 間の延長線の直線の式 $f_2(\lambda)$ (3)式を加えて更に直値に近いスペクトル曲線が得られるようにしたものである。なお(5)式の適応範囲は、次の条件を満足する範囲で有効である。

1. 切換段差($f(\lambda)$)の制限

$$|d_v(\lambda_c) - d_s(\lambda_c)| \geq 0.2\% T$$

2. 紫外・可視個スペクトル曲線の $\Delta\lambda$ の範囲における勾配の制限

$$|d_v(\lambda_c) \text{と} d_v(\lambda_c - \Delta\lambda) \text{の間の傾斜}| \geq 0.2\% T / \text{nm}$$

3. 近赤外領域の補正限界波長

$$\lambda_s = 200 / |d_v(\lambda_c) \text{と} d_v(\lambda_c - \Delta\lambda) \text{の傾斜}| \geq 100 \text{ nm}$$

この式の200は実験値により決定したものである。

第4図、第5図に以上を要約したフローチャートを示す。ここで第4図は、補正係数、及び補正範囲を決定するまでの手順を示すフローチャート。

第5図は第4図に基づいて決定された補正係数と補正範囲を反映する実測値の図のフローチャートである。

〔発明の効果〕

本発明は、以上説明したように、実試料測定の結果によつて、2種以上の分光感度特性の異なつた検知器、または分散度の異なつた分散子、そして試料の形状、形態によつて発生する、紫外の可視域と近赤外域の重畳する波長点での相互の測定値の差異を補正することができ、信頼感のあるデータを使用者に与えることができる。また実験的な補正係数は、この実施例に必ずしも従う必要なく、試料測定結果にもとづいて自由に選択できる波長をもたす。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実際に実施した光学系統図、第2図は本発明の演算基本となる演算補正前のスペクトル曲線と演算符号図、第3図は本発明実施例と実施前のスペクトル特性曲線図、第4図、第5図は本発明による演算実行のためのフローチャ

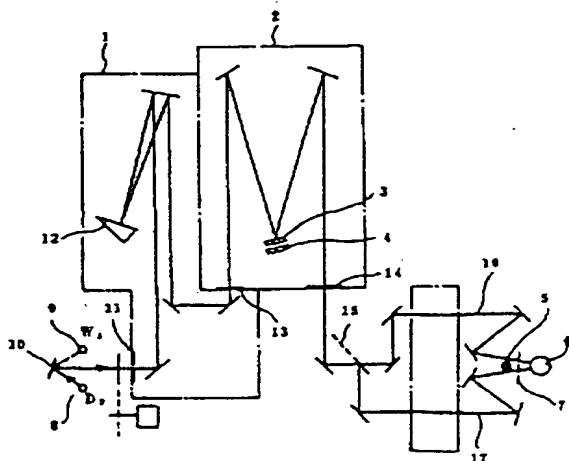
ートである。

1…第1分光器、2…第2分光器、3…回折格子、4…回折格子、5…検知器(PbS)、6…検知器(光電子増倍管)、7…切換ミラー、8…重水素放電管(D₂ランプ)、W I…タングステンランプ、10…集光ミラー、11…入射スリット、12…石英プリズム、13…入射スリット、14…出射スリット、15…回転鏡、16…標準側光束、17…試料側光束、18…補正前のスペクトル曲線、19… λ_1 と λ_2 の $d_s(\lambda_1)$ を結ぶ直線($f_0(\lambda)$)、20… λ_1 と λ_2 の $d_s(\lambda_2)$ を結ぶ直線($f_1(\lambda)$)、21… $\Delta\lambda$ 間の延長線の直線($f_2(\lambda)$)、22…第1回目の補正後のスペクトル、23…完全補正後のスペクトル。

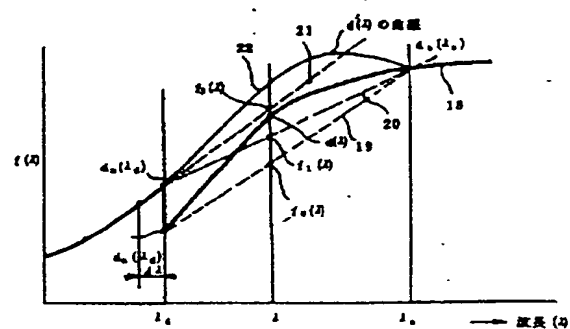
代理人 弁理士 小川勝男



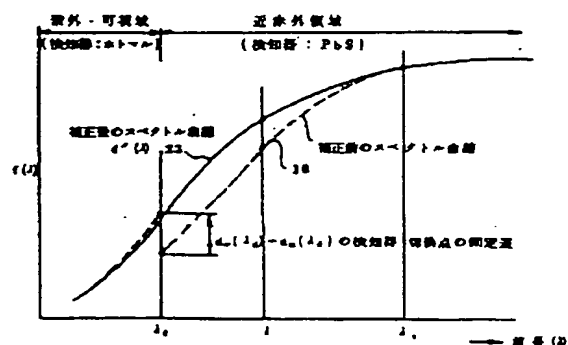
第1図



第2図

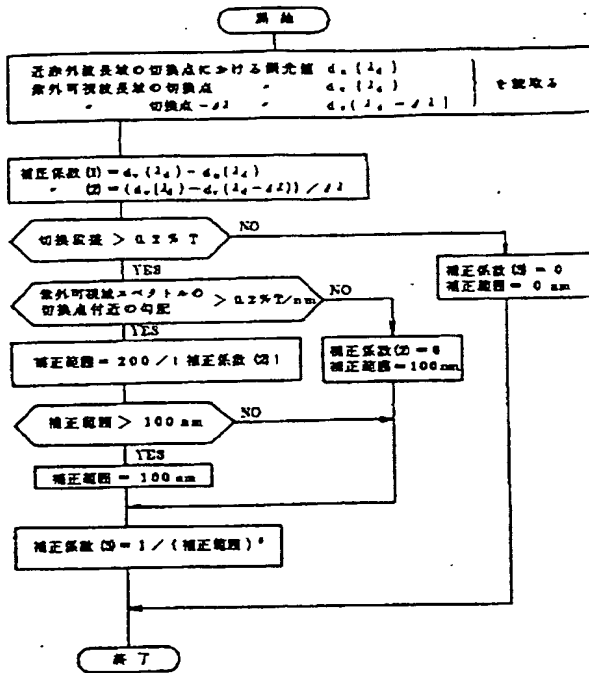


第3図



第 4 図

補正係数、及び補正範囲の決定



第 5 図

測定時のデータ補正

